

석유계 잔사유 및 coal-tar의 피치 개질 특성

김지홍^{1,2} · 김형기^{3†}

¹한국화학연구원, ²고려대학교, ³한국소방안전협회

Characterization of Pitch Derived from Petroleum Residue and Coal-tar

JIHONG KIM^{1,2}, HYEONGGI KIM^{3†}

¹Korea research institute of chemical Technology (KRICT),

141 Gajeong-ro, Yuseong-Gu, Daejeon, 34114, Republic of Korea

²Korea University, 145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul, 02841, Republic of Korea

³Korea Fire Safety Association(KFSA), 1118 Hanbat-daero, Daedeok-gu, Daejeon, 34426, Republic of Korea

Abstract >> Pitch synthesis reaction was studied based on the effect for chemical composition of feedstock. Feedstock was selected as pyrolyzed fuel oil (PFO) and coal-tar (CT), which are by-products in petroleum and steel industry. Pitch was prepared at 420°C for 180 minutes on atmospheric pressure by thermal treatment. Thermal stability and softening point (SP) of the prepared pitches were investigated and their molecular weight distribution was analyzed by MALDI-TOF. PFO has various aliphatic compounds and coal-tar has high aromaticity with 3 wt% of primary quinoline insolubles. The thermal property of PFO was enhanced with polymerization reaction during the thermal treatment with increased molecular weight range. But CT was inferior to PFO because of side reaction by hetero elements. CTP was appeared molecular weight by 0~200 m/z.

Key words : Alternative Energy(대체에너지), Petroleum residue(석유계 잔사유), Coal-tar(콜타르), Pitch(피치)

Subscripts

PFO : pyrolyzed fuel oil
CT : Coal-tar
QI : quinoline insoluble
PAH : poly aromatic hydrocarbon
PFO : pyrolysis fuel oil

1. 서 론

다양한 대체에너지원의 개발에도 불구하고 세계 일차 에너지 소비의 82%는 화석연료(석유, 석탄, 천연가스)가 차지하고 있으며, 하루 세계 석유 소비량은 약 87.1만 bbl이다¹⁾. 이들 석유제품은 원유의 분별증류 및 정제공정을 통해 얻어지는데 이 과정에서 다량의 부산물로서 석유계 잔사유가 얻어진다. 석유계 잔사유는 수천가지 이상의 복잡한 화합물인 PAH (poly aromatic hydrocarbon)로 구성되어 있어, 연료유와 같은 고부가가치의 물질로의 전환이 어렵다. 그러나 석유계 잔사유는 80%이상의 carbon으로 이루어

[†]Corresponding author : 3son@kfsa.or.kr

Received : 2016.9.26 in revised form : 2016.10.16 Accepted : 2016.10.30

Copyright © 2016 KHNES

어져 있으며, 다양한 방향족 성분을 포함하고 있어, 탄소재료 전구체로서 높은 가능성을 가지고 있다²⁾.

탄소재료는 낮은 밀도와 높은 물리적, 열 및 전기 전도도의 특성으로 탄소섬유, 리튬 이차전지용 음극재, 등방 흑연 등 다양한 재료로 사용되고 있다³⁾. 이러한 탄소재료를 만들기 위해서는 핏치라 불리는 중간물질을 거쳐야 한다. 핏치는 석유계 잔사유 혹은 제철공정의 부산물인 콜타르의 고온 열처리 과정 중 환화, 방향족화, 중축합 고분자화 반응을 통해 얻어지며, 공정조건(열처리 온도 및 시간), 전구체의 구성 성분 등에 따라 서로 다른 특성을 가지게 된다^{2,6)}.

일반적으로 핏치는 광학적 특성에 따라 등방성과 이방성(mesophase)으로 나뉜다. 등방성 핏치는 구조의 배향이 일정하지 않은 특성을 가지며, 메조페이스 핏치는 분자들이 한 방향으로 정렬된 nematic 구조를 가지고 있다. 메조페이스 핏치는 중심핵(mesogen)의 형성과 성장, 그리고 구정의 합체를 통해 거대한 구조로 발달한다고 알려져 있다^{4,7)}.

메조페이스는 방향환 간의 페닐-페닐 결합 또는 메칠렌쇄 등으로 연결에 의해 제조되며, 따라서 전구체 내의 방향족 성분의 함량에 따라 핏치의 제조 수율 및 성능에 영향을 끼칠 수 있다⁸⁾. 또한 전구체 내의 S, N, metal 등의 이종원소 역시 핏치 개질반응에 상당한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이러한 성분들을 1차 퀴놀린 불용분(primary QI)이라 하는데, 이들은 이방성 구정간의 합체를 막아 모자이크 조직의 핏치를 제조하게 한다⁹⁾. 그리고 탄화 및 흑연화 과정에서 결정 결함을 만들어 최종 탄소제품의 물성을 낮추는 원인이 된다. 하지만 반응 조건에 따라 적당량의 primary QI는 반응의 활성화 에너지를 낮추어 메조페이스의 생성을 촉진한다는 보고가 알려져 있다. [10]. 따라서 전구체의 구성 요소에 대한 이해는 핏치 제조에 있어 매우 중요하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 전구체에 따른 핏치 제조 특성에 대한 비교 분석을 목적으로 하였다. 전구체는 콜타르

(CT)와 Pyrolyzed fuel oil(PFO)을 선정하였다. PFO는 납사분해공정에서 부산물로 얻어지는 석유계 잔사유로 이종원소의 함량이 매우 적으며 다수의 지방족 사슬을 함유하고 있는 특징이 있다. 반면에 콜타르의 경우 지방족 사슬 성분이 거의 없이 매우 높은 방향족화도를 가지고 있으며 PFO에 비해 S, N, 금속과 같은 이종원소들이 다량 함유하고 있다. PFO와 콜타르의 성분에 따른 핏치 개질특성에 대해 알아보기 위해 동일한 공정조건하에서 핏치를 제조하여 이들의 특성을 서로 비교 분석하였다. 각 샘플의 성분 및 분자량 분포는 원소분석과 MALDI-TOF 분석을 통해 실시하였으며, 연화점 분석과 열 중량 분석을 통해 열적거동에 대하여 알아보았다.

2. 실험

2.1 실험재료

핏치 제조를 위한 전구체로 여천 NCC 주식회사의 PFO와 포스코켄텍의 콜타르를 준비하였다. 각 전구체의 TLC-FID 분석결과는 Fig. 1에 나타내었으며 이로부터 얻어진 SARA 성분 분포는 원소분석 및 QI 분석결과와 함께 Table 1에 나타내었다.

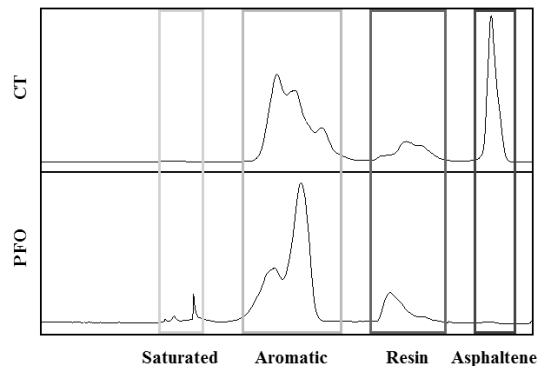


Fig. 1 TLC-FID curve for SARA analysis

Table 1 Elemental composition and primary QI of precursors

Name	Elemental composition					SARA distribution*				Primary QI (wt%)
	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	H/C ratio	Sat (%)	Aro (%)	Res (%)	Asp (%)	
PFO	91.71	7.74	0	0.13	1.008	5.29	77.25	16.51	0.95	0.00
CT	91.43	5.05	1.03	0.55	0.638	0.75	59.75	13.02	26.48	3.13

Sat : saturated, Aro : aromatic, Res : resin, Asp : asphaltene

2.2 실험방법 및 분석

2.2.1 피치 개질 반응

실험은 5 L급 오토크레이브를 사용하였고 정밀한 온도제어를 위해 반응기 내부와 히터에 각각 열전대를 부착하여 컨트롤러 간 시그널을 제어하였다. 자세한 장치 개략도는 Fig. 2에 도시하였다. 실험 중 온도 제어는 목표온도 대비 최대 2°C의 오차를 허용하였다.

개질은 일반적으로 메소페이스 피치 제조온도로 알려진 420°C 조건에서 3 시간동안 반응하였다^{10,12}. 열처리 과정 중 시료의 산화를 방지하기 위하여 질소가스를 200 cc/min의 속도로 흘려주었으며, 반응 중 가열 속도는 약 2.5°C/min으로 하였다. 반응 중의 열 구배를 최소화하기 위하여 교반을 100 rpm으로

실시하였다.

반응 중 기화되는 저비점의 성분들은 챔버 상단의 파이프를 통해 냉각기를 거쳐 액화되어 별도의 탱크로 분리, 회수 하였다. 제조된 피치는 반응 종료 후 자연 냉각시켜, 상온에서 채취하였다.

2.2.2 열적 특성 평가

전구체와 제조된 피치의 열적 특성을 평가하기 위해 연화점과 열 중량 분석을 실시하였다.

연화점은 ASTM3461에 따라 Mettler Toledo사의 DP70을 통해 측정하였다. 제조된 피치는 50°C로 예열한 후 2.0°C/min으로 가열하며 연화점 분석을 실시하였다.

열 중량 분석은 RIGAKU사의 Thermo plus EVO

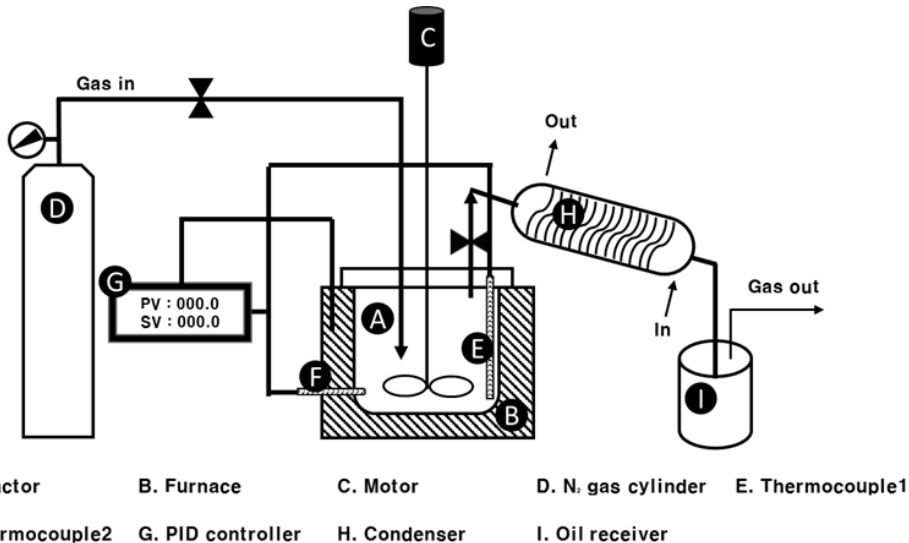


Fig. 2 Scheme for the 5-L-scale autoclave reactor system

Table 2 Comprehensive information on the pitch prepared by the thermal reaction

Name	Feed (g)	Temp (°C)	Time (min)	Yield (wt%)	Elemental composition				H/C ratio	SP (°C)
					C (%)	H (%)	N (%)	S (%)		
PP	2200	420	180	19.8	94.7	5.4	N.D	N.D	0.684	179.1
CTP	2200	420	180	21.9	92.9	4.3	1.1	0.3	0.555	85.0

II TG8120를 통하여 실시하였다. 약 5.0 mg의 피치를 분석에 사용하였으며, N₂분위기에서 900°C까지 분당 5.0°C/min으로 가열하여 조사하였다.

2.2.3 분자량 분포 조사

전구체와 제조된 피치의 분자량 분포를 조사하기 위해 MALDI-TOF 분석을 실시하였다. 분석은 mark method로 실시하였다¹¹⁾. 본 분석법은 석유계 고분자량 집단체, 특히 피치에 특화되어 있으며, 가장 최적화된 분석법으로 알려져 있다. 이온화를 위한 matrix로는 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ)를 사용하였다. 시료와 matrix를 1:20의 비율로 섞고 MALDI-TOF plate위에 water spotting method를 통해 코팅하였다. Plate는 상온에서 12시간 건조 후 분석을 실시하였다. 0~1500 m/z의 분자량 영역에 대하여 조사하였으며, 사용된 장비는 Bruker Daltonics Autoflex MALDI-TOF mass spectrometer이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전구체의 구조에 따른 피치의 중합 특성

Table 2에 피치제조를 위한 공정조건과 분석결과를 나타내었다. 피치제조는 탈수소화를 동반하기 때문에 H/C ratio가 감소하는 경향을 보인다^{2,3)}. 실험결과 PFO로부터 제조된 피치(PP)는 H/C ratio가 1.008에서 0.684로 감소하였으며, 콜타르로부터 제조된 피치(CTP)는 0.638에서 0.555로 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 1에서 두 전구체의 H/C ratio를 비교해보면

PFO가 콜타르에 비해 약 1.6배 높은 H/C ratio를 나타내고 있다. 일반적으로 콜타르에 비해 석유계 잔사유의 방향족화도가 낮으며, 석유계 잔사유에는 다수의 지방족 사슬 성분이 존재한다고 알려져 있다.

본 실험에 사용된 두 전구체의 경우에도 이와 비슷한 경향을 나타내었다. SARA 분포를 살펴보면 PFO는 다수의 aromatic과 resin 성분으로 이루어져 있으며, asphaltene 성분의 경우에는 약 1% 정도 존재하는 것으로 나타났다. 반면에 콜타르의 경우 다량의 asphaltene으로 구성되어 PFO에 비해 방향족화도가 매우 높은 것으로 나타났다. Saturated 성분의 경우에도 PFO 내에는 약 5.29%의 성분 분포를 보이는 반면 콜타르에는 1%미만의 분포를 보이는 것으로 보아 PFO내에 다수의 지방족 사슬이 존재하는 것을 알 수 있다²⁾.

제조된 피치의 H/C ratio 결과는 PP에 비해 CTP에서 더 높은 탄소비를 보이는데, 이러한 결과는 CTP가 더 높은 중합특성을 보인다고 예상할 수 있다. 연화점은 PP와 CTP에서 각각 179.1, 85.0°C로, PP가 약 2배 이상 높은 값을 보였다. 연화점은 복잡한 성분으로 이루어진 열가소성 재료의 녹는점을 나타내는 지표이며, 이 특성은 피치의 고분자화와 연관이 있다. 따라서 H/C ratio에서의 예상과 달리 PP의 중합도가 더 높다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 두 전구체의 분자구성에 의한 것으로, 초기 방향족화도가 PFO에 비해 콜타르가 더 높아 반응 후에도 콜타르의 H/C ratio가 더 낮은 수치를 보이는 것으로 판단된다. 또한 이러한 구조적 차이는 서로 다른 중합 특성을 가져온다. 앞서 언급한 바와 같이 PFO내에는 다수의 지방족 사슬이 존재하는데, 이러한 성분들은 열 중합과정 중 제거되고, 그로 인해 급격한 H/C

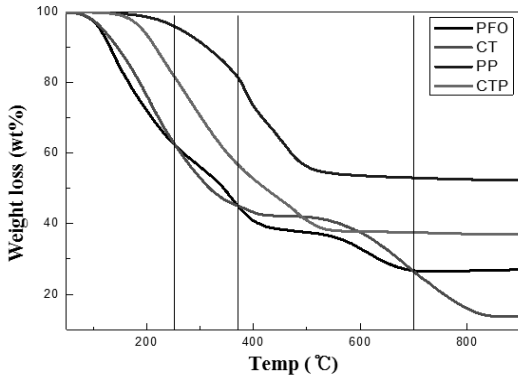


Fig. 3 TGA curve of the precursor and prepared pitch

ratio의 감소를 보인다. 반면에 콜타르의 경우 다수의 방향족 환으로 이루어져 있어 이러한 효과가 미비한 것으로 판단된다. 또한 PFO의 경우 제거된 지방족 사슬에 의한 라디칼 중합반응이 지배적으로 작용하여 중합반응속도가 매우 빠르게 진행되어 같은 조건에서도 높은 연화점 특성을 보이는 반면 콜타르의 방향족 성분들은 낮은 반응성을 나타내기 때문에 같은 개질조건에서도 낮은 연화점을 나타내는 것으로 보인다.

3.2 전구체와 제조된 피치의 열적 거동 특성

전구체와 제조된 피치의 열 중량 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 분자량이 높은 물질이 열적 안정성이 상대적으로 높다고 알려져 있다¹³⁾. 원료인 PFO와 콜타르의 900°C에서의 잔류량(27.0, 13.8 wt%)에 비해 중합된 피치인 PP와 CTP의 잔류량이 각각 52.3, 36.9 wt%로 증가되어 열적 특성이 향상되었으며, 중합도의 상승, 즉 고분자화가 진행되었다고 판단할 수 있다.

열 중량 분석 중 PFO와 콜타르는 3차례의 교차점을 보였다. 이 교차점을 기준으로 두 전구체의 TGA 분석결과를 4구간으로 나누어 고찰하였다. 우선 250°C 미만의 구간에서는 저비점 성분(saturated)의 기화로

인한 수율감소를 보이는데, PFO와 콜타르는 각각 140°C, 204°C에서 가장 가파른 감소를 보였다. PFO의 경우 콜타르보다 더 많은 saturated 성분을 함유하고 있어, 250°C 미만 구간에서 더 낮은 잔류량을 나타내는 것으로 보인다. 이후 지방족 사슬 성분이 방향족 화합물에서 제거되어 기화되는 것으로 보이며, 동시에 중합반응이 진행되어, 250~370°C 구간에서 PFO의 수율이 콜타르보다 최대 4 wt%까지 높은 수치를 보였다. 콜타르의 경우 약 370°C 까지 1차함수 형태의 질량감소를 보이며 특별한 반응이 진행되지 않은 상태로 4개미만의 방향환으로 이루어진 PAH 성분의 기화가 진행되는 것으로 보인다.

370~420°C 구간에서는 중량감소 속도가 급격히 떨어진다. 일반적으로 400~450°C 구간에서 메조페이스의 성장이 일어난다고 알려져 있다^{10,12)}. 이 구간에서의 두 곡선은 유사한 형태를 보이며 콜타르와 PFO의 중합반응이 일어나는 영역이라 판단된다.

이후 약 600°C에서 콜타르의 수율감소에 비해 PFO의 감소폭이 훨씬 작는데, 이는 중합정도에 의한 차이로 보인다. 그러나 이 구간에서의 제조된 피치의 경우 질량감소가 거의 없는데 이미 충분한 중합을 거쳤기 때문에 코크스화 반응만이 진행되는 것으로 보인다. 따라서 이 구간은 중합도에 따른 특성이 주요하게 나타나는 구간으로 볼 수 있다. 피치 개질반응 중 구체간의 결합으로 인해 bulk mesophase를 이루게 되는데, 이 반응을 위해서는 분자간 결합을 위한 유동성이 확보된 상태에서 충분한 반응 시간을 두어야 한다¹⁴⁾. 이러한 유동성은 일반적으로 지방족 사슬 성분에 의한 것이며 콜타르 내에는 유동성 확보를 위한 사슬성분이 PFO에 비해 훨씬 적으며 거대 메조페이스 분자로의 발달이 제대로 이루어 지지 못하고, 다수의 구체들이 존재하는 형태인 모자이크 구조를 형성하는 단계에 머물러 있는 것으로 예상된다. 또한 primary QI 성분 또한 구체간의 합체를 막아 모자이크 구조를 형성한다고 알려져 있다⁹⁾. Table 1에

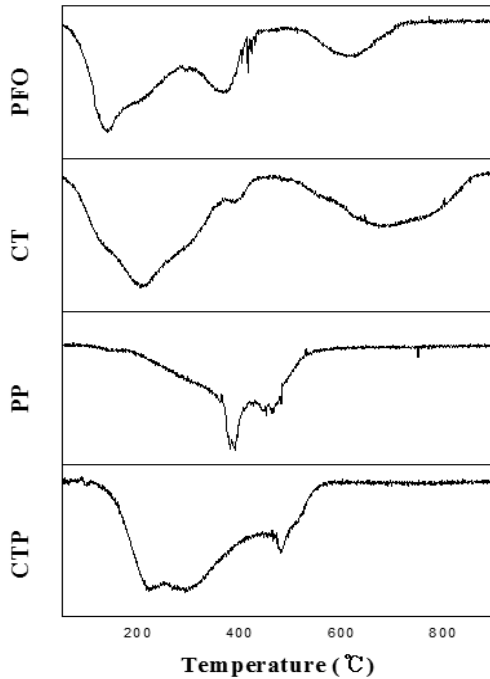


Fig. 4 DTG curve of the precursor and prepared pitch

의하면 PFO에는 QI 성분이 존재하지 않는 반면 콜타르에는 약 3.13 wt%의 QI가 존재한다. 따라서 Primary QI에 의한 중합도 저해 효과 또한 작용한 것으로 보인다.

이러한 경향은 Fig. 4의 DTG 곡선에서 명확하게 나타난다. PFO에 비해 PP의 질량감소 구간은 현저히 줄어드는 형태를 보였으며, PP와 CTP를 비교하였을 때에도 PP의 질량감소 peak 구간이 현저히 줄어드는 형태를 보이고 있다.

3.3 전구체와 제조된 피치의 분자량 분포

샘플의 분자량 분포는 MALDI-TOF 분석을 통해 파악하였으며, 그에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

앞서의 고찰과 마찬가지로 PFO에 비해 콜타르의 분자량 분포 영역이 우측에 위치하는 결과를 나타내었으며, 이는 PFO에 비해 콜타르의 평균분자량이 더 높음을 나타낸다. 또한 PFO에서 제조된 피치의 경우

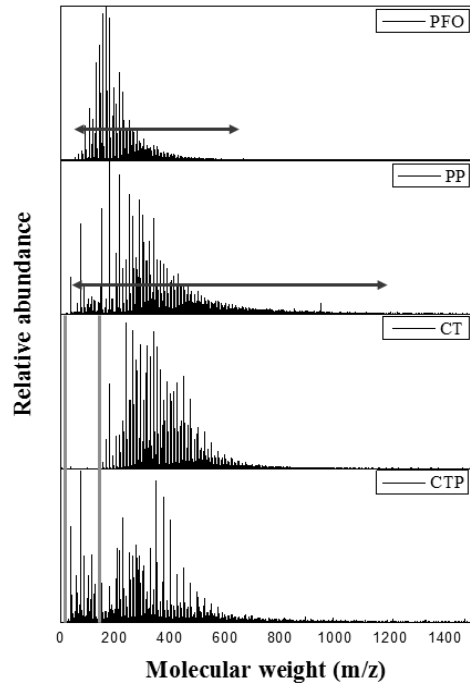


Fig. 5 Molecular weight distribution of precursor and prepared pitch

평균분자량이 우측으로 이동하여 고분자화의 경향을 보이고 있으며, 콜타르의 경우 오히려 연화점 분포가 좌측으로 이동하여 평균분자량이 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 앞서의 열 중량 분석과 같은 경향이며, 언급한 바와 같이 PFO의 지방족 사슬이 제거되는 과정에서 충분한 유동성이 확보되며 이에 따라 고분자화 반응이 충분히 일어난 것으로 판단된다. 이에 반해 콜타르의 경우 높은 방향족 함량으로 고분자화 반응에 어려움이 있으며, 또한 콜타르에 존재하는 다수의 이종원소 등으로 인한 부반응에 의해 0~200 m/z의 저분자 성분이 CTP에서 나타난 것으로 판단된다.

원료의 열처리에 따른 분자량 분포의 변화를 명확히 고찰하고자 MALDI-TOF 스펙트럼을 표준화(Normalization)하여, Fig. 6에 도시하였다. PFO와 콜타르의 주요성분인 안트라센(분자량 : 178 Da)을 기준으로 0~1424 m/z의 영역에서 총 6개의 구역을 분류하여

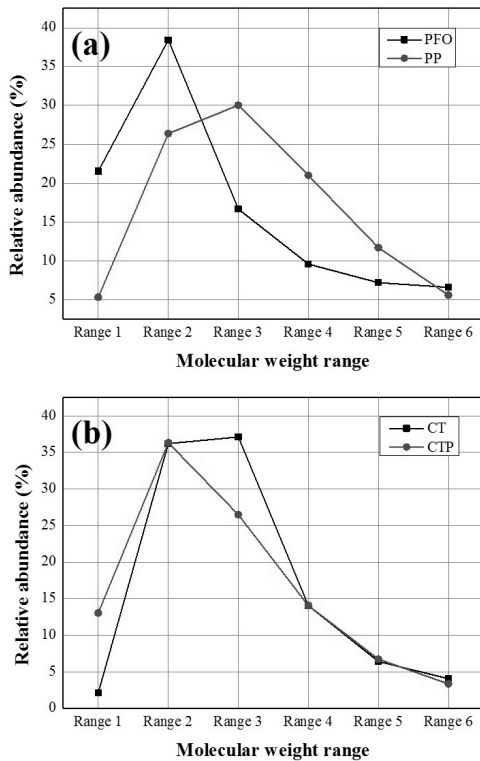


Fig. 6 Molecular weight segment divided by the pseudo-component

각 영역의 분자량 분포 변화에 대해 고찰하였다. Fig. 6(a)에서, PFO에서 PP로 개질반응을 거치며 Range 1(0~178 m/z)에 해당하는 저비점의 성분이 21.5%에서 5.3%으로 감소함을 확인할 수 있다. 동시에 Range 3, 4의 비율이 각각 13.3, 11.4%증가하며 전체적인 분자량 분포가 우측으로 이동하여 중합도가 상승하는 결과를 보였다. 반면 콜타르의 경우 열처리공정을 거치면서 Range 1의 비율이 증가하고 Range 3의 영역이 감소하는 형태를 보였다. 이는 앞선 결과들과 일치하는 것으로, 콜타르의 경우 PFO에 비해 다량의 QI를 함유하고 있어 크래킹과 같은 부반응의 활성이 커 피치 중합이 제대로 이루어지지 않으며, 오히려 콜타르에서는 나타나지 않았던 저비점 성분이 생성되어 Range 1의 영역이 증가한 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구는 납사 분해공정 잔사유인 PFO와 제철공정의 탄소계 부산물인 콜타르의 피치개질특성에 대하여 비교분석 하였다. 실험결과 PFO는 콜타르에 비해 높은 연화점 특성을 보였으며, 수율의 경우 콜타르에서 더 높게 나타났다.

PFO와 콜타르의 열 중량 분석결과 초기에는 다수의 저비점 성분을 함유하고 있는 PFO의 중량감소가 더 빠르게 일어났으나, 고온영역으로 갈수록 PFO의 고분자화 반응이 콜타르에 비해 유리하여 900°C에서의 최종 수율은 PFO에서 제조된 피치가 약 16 wt% 높게 나타났다.

또한 콜타르의 피치개질 후 0~200 m/z의 분자량 영역이 부반응으로 인해 생성되었으며, 이는 콜타르 내 다량의 이종원소성분으로 인한 것으로 파악된다.

피치 개질반응은 전구체의 구성성분에 따라 매우 상이한 결과를 나타내며, 그 구성성분에 따라 적절한 개질 공정조건을 거쳐야 원하는 탄소재료와 그의 물성에 맞는 피치를 제조할 수 있다.

References

1. The Institute of Energy Economics, Japan, 2015, "Asia / World Energy Outlook 2015", <http://eneken.ieej.or.jp/en/whatsnew/421.html>
2. Jong Gu Kim, Ji Hong Kim, Byung-Jin Song, Young Pyo Jeon, Chul Wee Lee, Young-Seak Lee, Ji Sun Im, 2016, "Characterization of pitch derived from pyrolyzed fuel oil using TLC-FID and MALDI-TOF", Fuel, 167, 25-30.
3. Jong Gu Kim, Ji Hong Kim, Byung-Jin Song, Chul Wee Lee, Ji Sun Im, "Synthesis and its characterization of pitch from pyrolyzed fuel oil(PFO)", 2016, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 36, 293-297.

4. R. Moriyama, J. -i. Hayashi, K. Suzuki, T. Hiroshima, T. Chiba, "Analysis and modeling of mesophase sphere generation, growth and coalescence upon heating of a coal tar pitch", 2002, Carbon, 40, 53-64.
5. R. Moriyama, H. Kumagai, J. -i. Hayashi, C. Yamaguchi, J. Mondori, H. Matsui, T. Chiba, "Formation of mesophase spheres from a coal tar pitch upon heating and subsequent cooling observed by an in situ H-NMR", 2000, Carbon, 38, 749-758.
6. Jong Gu Kim, Ji Hong Kim, Byung-Jin Song, Chul Wee Lee, Young-Seak Lee, Ji Sun Im, "Empirical approach to determine molecular weight distribution using MALDI-TOF analysis of petroleum-based heavy oil", 2016, Fuel, 186, 20-23.
7. J. D. Brooks, G. H. Taylor, "The formation of graphitizing carbons from the liquid phase", 1965, Carbon, 3, 185-186.
8. Isao Mochida, Yozo Korai, Cha-Hun Ku, Fumitaka Watanabe, Yukio Sakai, "Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch", 2000, Carbon, 38, 305-328.
9. C. Blanco, R. Santamaria, J. Bermejo, R. Menedez, "Separation and characterization of the isotropic phase and co-existing mesophase in thermally treated coal-tar pitches", 2000, Carbon, 1169-1176.
10. Hengfu Shui, Yingtong Feng, Benxian Shen, Jinsheng Gao, "Kinetics of mesophase transformation of coal tar pitch", 1998, Fuel Processing Technology, 55, 153-160.
11. William F Edwards, Liwen Jin, Mark C Thies, "MALDI-TOF mass spectrometry: Obtaining reliable mass spectra for insoluble carbonaceous pitches", 2003, Carbon, 41, 2761-2768.
12. Robert Garcia, Jose L. Crespo, Shona C. Martin, Colin E. Snape, and Sabino R. Moinelo, "Development of Mesophase from a Low-Temperature Coal Tar Pitch", 2003, Energy & Fuels, 17, 291-301.
13. Alei Dang, Hao Li, Tiehu Li, Tingkai Zhao, Chuanyin Xiong, Qiang Zhuang, Yudong Shang, Xudong Chen, Xianglin Ji, "Preparation and pyrolysis behavior of modified coal tar pitch as C/C composites matrix precursor", 2016, Journal of analytical and applied pyrolysis, 119, 18-23.
14. Isao Mochida, Keiko Maeda, Kenjiro Takeshita, "Structure of anisotropic spheres obtained in the course of needle coke formation", 1977, Carbon, 17-23.